

## Process for the preparation of polyglycerols

**Publication number:** DE3721003

**Publication date:** 1988-12-01

**Inventor:** JAKOBSON GERALD DIPL-CHEM DR; LINKE HORST;  
SIEMANOWSKI WERNER DIPL-CHEM D

**Applicant:** SOLVAY WERKE GMBH

**Classification:**

- international: **C07C41/16; C07C43/13; C08G65/28; C07C41/00;  
C07C43/00; C08G65/00;** (IPC1-7): C08J11/00;  
C08G65/34; C07D319/12; C08G65/28

- European: C07C41/16; C07C43/13D2; C07C43/13M

**Application number:** DE19873721003 19870625

**Priority number(s):** DE19873721003 19870625

**Report a data error here**

### Abstract of **DE3721003**

The invention relates to a process for the preparation of polyglycerols, optionally containing a small proportion of cyclic components, by reacting glycerols at elevated temperature. The glycerol and/or diglycerol is reacted with gaseous hydrogen chloride or concentrated hydrochloric acid at temperatures of 340 K to 410 K to give a mixture of alpha -monochlorohydrin of the glycerol or diglycerol and glycerol or diglycerol, and the mixture or the alpha -monochlorohydrin of glycerol or diglycerol separated off from the mixture is added to alkali metal glycerolate and/or alkali metal diglycerolate at temperatures of at from 320 K to 410 K. The glycerol/diglycerol/polyglycerol mixture obtained is separated from the alkali metal chlorides and the glycerol and/or diglycerol is separated from the polyglycerol.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 3721 003 C 1

21 Aktenzeichen: P 37 21 003.3-44  
22 Anmeldetag: 25. 6. 87  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 12. 88

51 Int. Cl. 4:  
C 08 G 65/34  
C 08 G 65/28  
C 07 D 319/12  
// C 08 J 11/00

DE 3721003 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Deutsche Solvay-Werke GmbH, 5650 Solingen, DE

72 Erfinder:

Jakobson, Gerald, Dipl.-Chem. Dr.; Linke, Horst;  
Siemanowski, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4134  
Rheinberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 24 55 327

54 Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen, gegebenenfalls mit einem geringen Anteil an cyclischen Komponenten, durch Umsetzung von Glycerinen in der Wärme. Das Glycerin und/oder Diglycerin wird bei Temperaturen von 340 K bis 410 K mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins und Glycerin oder Diglycerin umgesetzt und das Gemisch oder das aus dem Gemisch abgetrennte  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins bei Temperaturen von 320 K bis 410 K zu Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat gegeben. Das erhaltene Glycerin-Diglycerin-Polyglycerin-gemisch wird von den Alkalichloriden und das Glycerin und/oder Diglycerin vom Polyglycerin getrennt.

DE 3721003 C 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen (gegebenenfalls mit geringem Anteil an cyclischen Komponenten) durch Umsetzung von Glycerinen in der Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß Glycerin und/oder Diglycerin bei Temperaturen von 340K bis 410K mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch, bestehend im wesentlichen aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins und Glycerin und/oder Diglycerin umgesetzt und das entstandene Gemisch oder das aus dem Gemisch abgetrennte  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins bei Temperaturen von 320K bis 410K zu Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat gegeben wird, wonach das so hergestellte Glycerin- und/oder Diglycerin-Polyglyceringemisch von den entstandenen Alkalichloriden sowie das Glycerin und/oder Diglycerin von dem Polyglycerin getrennt werden, und gegebenenfalls nach vollendeter Reaktion oder nach der Meldung der Polyglycerine ein Teil des entstandenen Alkalichlorids durch an sich bekannte physikalische Verfahren, vorzugsweise durch Sedimentation und/oder Zentrifugation als Feststoff und der andere Teil nach Zugabe von Wasser über Ionenaustauscher in an sich bekannter Weise vom entstandenen Polyglyceringemisch abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Glycerins und/oder Diglycerins mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise einer flüssigen gesättigten  $C_1 - C_3$  Carbonsäure, in einer Konzentration des Katalysators (bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge des eingesetzten Glycerins und/oder Diglycerins) von

0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise  
0,5 bis 2 Gew.-%,

erfolgt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Glycerin und/oder Diglycerin bei Temperaturen von 340K bis 410K mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und das entstandene Gemisch oder das aus dem Gemisch abgetrennte  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins bei Temperaturen von 320K bis 410K zu einem Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat gegeben wird, das eine alkalisch reagierende Substanz, vorzugsweise Alkalihydroxid, enthält, wonach das so hergestellte Glycerin- und/oder Diglycerin-Polyglyceringemisch von den entstandenen Alkalichloriden sowie das Glycerin und/oder Diglycerin von dem Polyglycerin getrennt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure umzusetzende Glycerin und/oder Diglycerin einem Glycerin- und/oder Diglycerin-

mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise  
mehr als 90 Gew.-%,

aufweist und das nicht umgesetzte Glycerin sowie gegebenenfalls ein Teil des Diglycerins durch fraktionierte Destillation von dem Polyglycerin getrennt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat einen Alkaliglycerinolat- oder Alkalidiglycerinolatgehalt von

mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise  
mehr als 90 Gew.-%,

aufweist und zusätzlich einen alkalisch reagierenden Bestandteil, vorzugsweise Alkalihydroxid, enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Chlorwasserstoffgas reiner Chlorwasserstoff oder ein Chlorwasserstoffgasgemisch, vorzugsweise ein Chlorwasserstoffgasgemisch, das bei der Vinylchloridherstellung und/oder Allylchloridherstellung anfällt, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als konzentrierte Salzsäure eine Salzsäure eingesetzt wird, die einen Gehalt von

10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise  
30 bis 35 Gew.-%,

HCl aufweist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins und/oder Diglycerins in das vorgelegte Glycerinolat und/oder Diglycerinolat unter Umrühren zugefügt wird, vorzugsweise durch kontinuierliche Zugabe.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins und/oder Diglycerins gleichzeitig mit dem Glycerinolat und/oder Diglycerinolat in einen Durchlaufreaktor eingetragen werden.

## Beschreibung

Aus der DE-OS 24 55 327 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen (gegebenenfalls mit geringem Anteil an cyclischen Komponenten) durch sauer katalysierte Umsetzung von Glycerinen in der Wärme bekannt, wobei das Glycerin in Gegenwart von Schwefelsäure und Glycerinacetat unterhalb von 20 mm Hg zum Polyglycerin kondensiert wird. Nachteilig ist bei diesem Verfahren die Bildung von Nebenprodukten wie Acrolein und Schwefelsäureester. Ein weiterer Nachteil besteht in der notwendigen Verwendung von absolut reinem Glycerin, da sonst eine starke Verfärbung der Ansätze durch die heiße Schwefelsäure erfolgt.

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, diese Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zu finden, das unter geringem apparativen Aufwand sowie ohne weitere Zusätze von Hilfsmitteln die Herstellung von Polyglycerinen ermöglicht.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß diesen Zielen und Aufgaben ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycerinen (gegebenenfalls mit geringem Anteil an cyclischen Komponenten) durch Umsetzung von Glycer-

rinen in der Wärme, gerecht wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Glycerin und/oder Diglycerin bei Temperaturen von 340K bis 410K mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch, bestehend im wesentlichen aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder des Diglycerins und Glycerin und/oder Diglycerin umgesetzt und das entstandene Gemisch oder das aus dem Gemisch abgetrennte  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins bei Temperaturen von 320K bis 410K zu Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat gegeben wird, wonach das so hergestellte Glycerin- und/oder Diglycerin-Polyglyceringemisch von den entstandenen Alkalichloriden sowie das Glycerin und/oder Diglycerin von dem Polyglycerin getrennt werden und gegebenenfalls nach vollendeter Reaktion oder nach der Bildung der Polyglycerine ein Teil des entstandenen Alkalichlorids durch an sich bekannte physikalische Verfahren, vorzugsweise durch Sedimentation und/oder Zentrifugation als Feststoff und der andere Teil nach Zugabe von Wasser über Ionenaustauscher in an sich bekannter Weise vom entstandenen Polyglyceringemisch beispielsweise gemäß dem Verfahren der DE-OS 34 10 520, abgetrennt wird.

Die Umsetzung des Glycerins und/oder Diglycerins mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure erfolgt dabei in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise einer flüssigen gesättigten  $C_1-C_3$  Carbonsäure, in einer Konzentration des Katalysators (bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge des eingesetzten Glycerins und/oder Diglycerins von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Glycerin und/oder Diglycerin bei Temperaturen von 340K bis 410K mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und das entstandene Gemisch oder das aus dem Gemisch abgetrennte  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins oder Diglycerins bei Temperaturen von 320K bis 410K zu einem Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat, das eine alkalisch reagierende Substanz, vorzugsweise Alkalihydroxid, enthält, gegeben, wonach das so hergestellte Glycerin- und/oder Diglycerin-Polyglyceringemisch von den entstandenen Alkalichloriden sowie das Glycerin und/oder Diglycerin von dem Polyglycerin getrennt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder mit konzentrierter Salzsäure umzusetzende Glycerin und/oder Diglycerin einen Glycerin- und/oder Diglyceringehalt von mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, auf. Das nicht umgesetzte Glycerin sowie gegebenenfalls ein Teil des Diglycerins werden vorzugsweise durch fraktionierte Destillation von dem Polyglycerin getrennt.

Das eingesetzte Alkaliglycerinolat und/oder Alkalidiglycerinolat weist einen Alkaliglycerinolat- oder Alkalidiglycerinolatgehalt von mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, auf und enthält vorzugsweise zusätzlich einen alkalisch reagierenden Bestandteil, vorzugsweise Alkalihydroxid.

Als Chlorwasserstoffgas wird im Rahmen des Verfahrens reiner Chlorwasserstoff oder ein Chlorwasserstoffgasgemisch, vorzugsweise ein Chlorwasserstoffgasgemisch, das bei der Vinylchloridherstellung und/oder Allylchloridherstellung anfällt, eingesetzt.

Als konzentrierte Salzsäure wird eine Salzsäure eingesetzt, die ein Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugs-

weise 30 bis 35 Gew.-%, HCl aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins und/oder Diglycerins in das vorgelegte Glycerinolat und/oder Diglycerinolat unter Umrühren zugefügt, vorzugsweise durch kontinuierliche Zugabe.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das  $\alpha$ -Monochlorhydrin des Glycerins und/oder Diglycerins gleichzeitig mit dem Glycerinolat und/oder Diglycerinolat kontinuierlich in einen vorzugsweise thermostabilisierten Durchlaufreaktor eingetragen, wodurch kurze Reaktionszeiten erzielt werden können.

#### Ausführungsbeispiel 1

In eine Lösung von 1,104 kg 99,5%iges Glycerin (12 mol) und 31,5 g 35%ige Essigsäure wurden bei ca. 383K 2,5 h lang Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Gewichtszunahme ca. 40% betrug. 500 g dieser Lösung wurden unter Rühren innerhalb von 1,25 h in einen Reaktor eingetragen, worin sich 92 g (1 mol) Glycerin, 269,4 g 50%ige Natronlauge und 160 ml destilliertes Wasser bei 393K befanden.

Nach weiteren 5 h wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt, über Ionenaustauscher entsalzt und abschließend im Vakuum eingedampft.

Das Produktgemisch hatte folgende Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):

Glycerin 29,1, cyclisches Diglycerin 1,2, Diglycerin 31,7, cyclisches Triglycerin 1,7, Triglycerin 17,1, cyclisches Tetraglycerin 0,9, Tetraglycerin 9,1, cyclisches Pentaglycerin 0,1, Pentaglycerin 4,9, Hexaglycerin 2,8, Heptaglycerin 1,3.

#### Ausführungsbeispiel 2

111 g (1 mol)  $\alpha$ -Monochlorhydrin wurden unter Rühren in einen Reaktor eingetragen, worin sich 92 g (1 mol) Glycerin und 81 g 50%ige Natronlauge (1,1 mol) bei 343–358K befanden. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt, über Ionenaustauscher entsalzt und abschließend im Vakuum eingedampft. Das Produktgemisch hatte folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

Glycerin 35,0, cyclisches Diglycerin 0,3, Diglycerin 33,5, cyclisches Triglycerin 0,2, Triglycerin 18,0, cyclisches Tetraglycerin 0,1, Tetraglycerin 8,4, Pentaglycerin 3,4, Hexaglycerin 1,2, Heptaglycerin 0,1.

#### Ausführungsbeispiel 3

111 g (1 mol)  $\alpha$ -Monochlorhydrin wurden unter Rühren in einen Reaktor eingetragen, worin sich 166 g (1 mol) Diglycerin und 88 g 55%ige Natronlauge (1,1 mol) bei 343–358K befanden. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt, über Ionenaustauscher entsalzt und abschließend im Vakuum eingedampft.

Das Produktgemisch hatte folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

Glycerin 4,5, cyclisches Diglycerin 0,1, Diglycerin 35,4, cyclisches Triglycerin 0,2, Triglycerin 30,8, cyclisches Tetraglycerin 0,1, Tetraglycerin 17,5, Pentaglycerin 8,0, He-

PS 37 21 003

5

xaglycerin 3,0, Heptaglycerin 0,4.

6

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65